

Bibliographic Information

Coating composition for plastics. Yamashita, Yukiya; Hirata, Hiroki; Kawamura, Kyoko. (Mitsubishi Materials Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1999), 5 pp. CODEN: JKXXAF JP 11323255 A2 19991126 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 98-141014 19980522. CAN 132:13154 AN 1999:751769 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 11323255	A2	19991126	JP 1998-141014	19980522

Priority Application Information

JP 1998-141014	19980522
----------------	----------

Abstract

Title coating having good wetting and adhesion to plastics comprises a partially hydrolytic products of alkoxysilane and a perfluoroalkyl surfactant. Thus, ES 40 (alkoxy silane) 140 g and EF 112B 0.6 g formed a coating for polycarbonate, showing good wetting and adhesion.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323255

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 9 D 183/02		C 0 9 D 183/02	
C 0 8 G 77/02		C 0 8 G 77/02	
C 0 8 J 7/04	C E Y	C 0 8 J 7/04	C E Y A
	C F D		C F D A
C 0 8 L 33/12		C 0 8 L 33/12	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-141014	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)5月22日	(72) 発明者	山下 行也 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	平田 寛樹 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	川村 京子 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱 マテリアル株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 町野 毅

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物およびその製造方法並びにこれを塗布した塗膜、用途

(57) 【要約】

【課題】 コーティング組成物およびその製造方法並びにこれを塗布した塗膜用途を提供する。

【解決手段】 アルコキシシランの部分加水分解物にフッ素系界面活性剤を添加してなるコーティング組成物、必要に応じて、フッ素系界面活性剤の添加量が、 SiO_2 に対して、0.1～15wt%であり、また SiO_2 の含有量が、5～20wt%、有機溶媒が65～90wt%、酸が0.05～0.5wt%、水が4.95～14.5wt%、フッ素系界面活性剤が0.005～3wt%含有してなるコーティング組成物およびアルコキシシランを酸の存在下、加熱攪拌することにより、加水分解させ、フッ素系界面活性剤を添加するコーティング組成物の製造方法と上記コーティング組成物をプラスチック系基材に塗布して形成させた塗膜、用途。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルコキシシランの部分加水分解物の溶液にパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤を添加してなることを特徴とするコーティング組成物。

【請求項2】フッ素系界面活性剤の添加量が、アルコキシシランの部分加水分解物の SiO_2 換算量に対して、0.1～15wt%であることを特徴とする請求項1記載のコーティング組成物。

【請求項3】 SiO_2 の含有量が、5～20wt%、有機溶媒が65～90wt%、酸が0.05～0.5wt%、水が4.95～14.5wt%、フッ素系界面活性剤が0.005～3wt%含有してなることを特徴とする請求項1または2記載のコーティング組成物。

【請求項4】アルコキシシランを酸の存在下、加熱攪拌することにより、加水分解させ、フッ素系界面活性剤を添加することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のコーティング組成物の製造方法。

【請求項5】加水分解を30～60℃の温度で行うことを特徴とする請求項4記載のコーティング組成物の製造方法。

【請求項6】請求項1ないし3のいずれかに記載のコーティング組成物をプラスチック系基材に塗布して形成させたことを特徴とする塗膜。

【請求項7】請求項1ないし3のいずれかに記載のコーティング組成物から形成された皮膜を表面に有することを特徴とするプラスチックフィルム基材。

【請求項8】基材がプラスチックフィルムまたは成形品であることを特徴とする請求項7記載のプラスチック基材。

【請求項9】プラスチックフィルム基材が透明であることを特徴とする請求項7または8記載のプラスチック基材。

【請求項10】基材がポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートおよびポリエチレンテレフタレートから選ばれることを特徴とする請求項7ないし9のいずれか1項に記載のプラスチック基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック基材に対する濡れ性および密着性が高く、しかもその表面硬度、耐薬品性などの表面状態を改善するコーティング用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プラスチック成形体（プラスチック基材）、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の樹脂は、透明性に優れ、加工も容易であるが、耐摩耗性や耐溶剤性に乏しく、表面が傷つきやすいという問題がある。このため、プラスチック基材表面に耐摩耗性に優れたアクリル系、シリコン系ハードコートを実施する方法が検討されている。さらに基材とハードコ

ート材との密着性を向上させるため、基材表面にプラズマ照射などのエッチング処理を実施する方法、基材とシリコン系ハードコート層との間にプライマー層を導入する方法等が検討されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】プラスチック基材表面に耐摩耗性に優れたアクリル系、シリコン系ハードコートを実施する方法については、耐摩耗性に優れたもの程、樹脂との密着性が悪くなる傾向があり、大きな問題となっている。また、基材とハードコート材との密着性を向上させるため、基材表面にプラズマ照射などのエッチング処理を実施する方法、基材とシリコン系ハードコート層との間にプライマー層を導入する方法は、簡便な方法ではなく、満足する特性も得られていないのが現状である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アルコキシシランを酸触媒存在下、加水分解した後、フッ素系界面活性剤を添加することにより、基材との濡れ性および密着性に優れたハードコート層が得られるとの知見を見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明は、上記知見に基づいて得られたものであって、（1）アルコキシシランの部分加水分解物の溶液にパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤を添加してなるコーティング用組成物、（2）フッ素系界面活性剤の添加量が、アルコキシシランの部分加水分解物の SiO_2 換算量に対して、0.1～15wt%である（1）記載のコーティング組成物、（3） SiO_2 の含有量が、5～20wt%、有機溶媒が65～90wt%、酸が0.05～0.5wt%、水が4.95～14.5wt%、フッ素系界面活性剤が0.005～3wt%含有してなる（1）または（2）記載のコーティング組成物、（4）アルコキシシランを酸の存在下、加熱攪拌することにより、加水分解させ、フッ素系界面活性剤を添加する（1）ないし（3）のいずれかに記載のコーティング組成物の製造方法、（5）加水分解を30～60℃の温度で行う請求項4記載のコーティング組成物の製造方法、（6）（1）ないし（3）のいずれかに記載のコーティング組成物をプラスチック系基材に塗布して形成させた塗膜、（7）（1）ないし（3）のいずれかに記載のコーティング組成物から形成された皮膜を表面に有するプラスチックフィルム基材、（8）基材がプラスチックフィルムまたは成形品である（7）記載のプラスチック基材、（9）プラスチックフィルム基材が透明である（7）または（8）記載のプラスチック基材、（10）基材がポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートおよびポリエチレンテレフタレートから選ばれる（7）ないし（9）のいずれか1項に記載のプラスチック基材、に特徴を有する。

【0006】

【本発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明に係わるコーティング組成物は、バインダーであるアルコキシシランの部分加水分解物とフッ素系界面活性剤を含有したことを特徴とするコーティング組成物である。バインダーとしては、アルコキシシランの部分加水分解物を含有することを特徴とし、それによりプラスチック等の基材に対する高い濡れ性および密着性を示す様になる。利用されるアルコキシシランは、加水分解を経て、最終的に有機物が完全に除去されるとシリカ質の皮膜を形成する。このアルコキシシランの加水分解を制御された反応条件で行うと、アルコキシシランの部分加水分解物が得られる。アルコキシシランの部分加水分解物を得るための加水分解は、酸触媒を使用し、または使用せずに行うことが出来、この時の酸触媒の使用の有無や使用するする場合の使用量、反応系に存在させる加水分解用の水の量、反応温度、反応時間といった反応条件を調節することにより重合度を制御して、所定のアルコキシシランの部分加水分解物を得る。このアルコキシシランを溶媒中、酸触媒の存在下で部分的に加水分解して、塗布用組成物として使用する。この加水分解は、水を含有する有機溶媒中で加熱攪拌下で行うことが好ましい。反応温度は、好ましくは30～60℃であり、よりこのましくは35～55℃である。反応時間は2～5時間程度が好ましい。本発明における塗膜が、濡れ性および密着性に極めて優れているのは、アルコキシシランの部分加水分解物が、塗膜中で均一に分散し、基材と強固に結び付けているためと考えられる。

【0007】フッ素系界面活性剤とは、パーフルオロアルキル基を含有する界面活性剤を意味する。好ましいフッ素系界面活性剤は、パーフルオロアルキルスルホンアミド基を含有するノニオン系界面活性剤である。その代表例は次式で示される化合物である。

$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(C_2H_4O)_{10}-H$
フッ素系界面活性剤の添加により、さらに一層塗膜の基材との濡れ性および密着性を向上させているものである。このフッ素系界面活性剤の添加量は、アルコキシシランの部分加水分解物の SiO_2 換算量に対して0.1～15.0wt%の範囲内が好ましい。この量が0.1wt%より少なくても、15.0wt%を越えても、皮膜の密着性の向上が得られにくい。より好ましい添加量は0.5～10.0wt%である。

【0008】有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類等が挙げられる。有機溶媒は1種でも2種以上を混合して使用してもよい。好ましい溶媒はアルコール類である。アルコール類には、アルコキシアルコール、即ち、エーテル基を含有するアルコールも含まれる。この種のアルコールの例としては、2-

メトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。

【0009】加水分解の触媒として作用する酸については、硫酸、硝酸、塩酸等の無機酸が好ましいが、パラトルエンスルホン酸のような有機強酸も使用できる。本発明のコーティング組成物の組成は、アルコキシシランの部分加水分解物の含有量が、 SiO_2 換算で5～20wt%、有機溶媒が65～90wt%、酸が0.05～0.5wt%、水が4.95～14.5wt%、フッ素系界面活性剤が0.005～3wt%の範囲内が好ましい。より好ましくは、 SiO_2 含有量が5～15wt%、有機溶媒が75～90wt%、酸が0.08～0.2wt%、水が5.0～10.0wt%、フッ素系界面活性剤が0.1～1.0wt%である。

【0010】加水分解反応を密閉系で行えば、加水分解前後で液の組成は実質的に変化しないので、加水分解反応に供する混合液の組成を上記のように調整して、加水分解反応を行うことができる。反応温度が上記のように比較的低温でよいので、反応を開放系で行っても、液の組成はそれほど変化しない。必要があれば、加水分解反応後に有機溶媒や水を補充して、コーティング組成物を調整することもできる。

【0011】加水分解の原料として、アルコキシシランオリゴマーを使用し、これを比較的温和な条件下で加水分解し、これにフッ素系界面活性剤を添加することにより、一層プラスチック基材に対する濡れ性の良好なコーティング組成物が得られる。

【0012】本発明のコーティング組成物を適当な基材に塗布した後、塗膜を乾燥させると、基材表面にシリカ質皮膜が生成する。塗膜の乾燥は、室温でも可能であるが、このましくは加熱して行う。加熱温度は60℃以上170℃以下、基材の耐熱温度以下とすることが好ましく、加熱時間は温度にもよるが、数分ないし数時間である。生成した皮膜は、シリカ質で高硬度であるので基材の耐摩耗性を著しく高め、その傷つきを防止することができる。またこのシリカ質の皮膜は耐薬品性にも優れており、基材の耐薬品性も改善する。従来のハードコートは、基材の密着性が悪いので、耐摩耗性や耐薬品性といった性能をプラスチック基材に十分に付与することができなかった。しかし、アルコキシシランの部分加水分解物とフッ素系界面活性剤とを含有する本発明のコーティング組成物は、プラスチック基材への濡れ性が高く、この基材との密着性に優れた皮膜を形成する。

【0013】本発明のコーティング組成物を適用する基材は特に制限されず、例えば、ガラス、セラミック、金属等の無機物の基材に適用することもできる。しかし、特にプラスチック基材に対する濡れ性が高いというこの組成物の特徴を考えると好ましい基材はプラスチック基材である。皮膜が透明性に優れているので、透明なプラスチック基材に適用することができる。プラスチック基

材は、フィルム状でも、各種成形品（例、シート、パネル、棒や管等の押出成形品、並びに各種の立体成形品）の形態でもよい。また、成形手段は特に制限されない。好ましいプラスチック基材は、透明性に優れたポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートといったプラスチック、およびボトル再利用のための傷つき防止がもたれているPETである。

【0014】本発明のコーティング組成物の用途は、上記のプラスチック基材の表面を保護するためのハードコートに制限されるものではない。例えば、これに適当な顔料を添加して、塗料として使用することもできる。顔料としては、通常の着色顔料の他に、導電性フィラー等の機能性顔料も使用できる。例えば、ITOやATOといった透明導電性フィラーを配合して、透明導電性塗料を調製してもよい。この塗料はプラスチック基材との密着性に優れているので、プラスチック基材に例えば帯電防止等の目的で導電性を付与するのに適している。また、本発明のコーティング組成物は、プラスチック基材上に下地保護膜を形成するのにも適している。例えば、何らかの理由でプラスチック基材に有害な作用（例、侵食、劣化）を及ぼす層をプラスチック基材上に形成する場合、その下地として本発明のコーティング組成物を用いて保護膜を形成し、その上にその層を形成することで、上記有害な作用を防ぐことができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例について、具体的に説明する。表1に記載した配合比および表2に記載した反応条件でコーティング用組成物を合成した。このコーティング用樹脂をポリカーボネートあるいはPETのフィルムにバーコーター（No8）で塗布し、80℃、1時間乾燥させ、塗膜の濡れ性および密着性（クロスカット試験）を評価した。その結果を同じく表2に示した。

【0016】

【表1】

【表1】

項目	アルコキシゲンタン			有機溶媒			酸			水			フッ素系顔料		
	種類	g	wt%	種類	g	wt%	種類	g	wt%	種類	g	wt%	種類	g	wt%
実施例1	ES40	150	10.2	EtOH	400	83.6	60%酢酸	0.6	0.10	35	6.00	6.00	EF112B	0.6	0.10
実施例2	ES40	80	5.1	EtOH	500	87.2	60%酢酸	0.5	0.08	45	7.16	7.16	EF112B	3.2	0.51
実施例3	ES40	300	10.4	EtOH	750	80.7	60%酢酸	1.3	0.11	100	8.68	8.68	EF112B	1.2	0.10
実施例4	ES45	140	9.7	EtOH	480	82.4	60%酢酸	0.7	0.11	50	7.68	7.68	EF112B	0.7	0.11
実施例5	ES45	300	13.4	MeOH	650	80.8	60%酢酸	1.5	0.15	50	5.00	5.00	EF112B	6.8	0.67
実施例6	ES45	300	11.4	MeOH	800	81.6	37%酢酸	1.5	0.13	80	6.77	6.77	EF112B	1.4	0.12
実施例7	ES28	250	7.8	EtOH	600	87.0	60%酢酸	0.8	0.09	45	5.02	5.02	EF112B	0.7	0.08
比較例1	ES28	250	12.8	EtOH	250	78.8	60%酢酸	0.8	0.15	45	8.24	8.24	—	—	—

1): アルコキシゲンタン (ES40=約5%、ES45=約32%、ES28=半量)。

2): アルコキシゲンタンのwt%は、SiO₂に換算した量。

3): アルコキシゲンタン溶液中の濃度を表す。

【0017】

【表2】

【表2】

項目	反応温度 (℃)	反応時間 (h r)	基材	濡れ性	密着性
実施例1	45	3	PC	○	100/100
実施例2	55	2.5	PC	○	100/100
実施例3	45	3	PC	○	100/100
実施例4	45	3	PET	○	100/100
実施例5	55	2.5	PET	○	100/100
実施例6	55	2.5	PET	○	100/100
実施例7	45	2.5	PC	○	100/100
比較例1	45	2.5	PC	×	100/50

濡れ性：○ 完全に濡れている、△ 一部はじき × はじき

【0018】

【発明の効果】本発明のコーティング組成物は、比較塗

膜に比べ、基材との濡れ性および密着性に優れているため、各種プラスチック成形体の表面特性を改善できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 67/02
69/00

C 0 8 L 67/02
69/00